Ueber einige

Glycine und Glycolsäuren

der

aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Hohen philosophischen Facultät der Königlichen
Ludwigs-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

Josef Plöchl.

München
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1882.

Ueber einige

Glycine und Glycolsäuren

der

aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Hohen philosophischen Facultät der Königlichen Ludwigs-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

Josef Plöchl.

München

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554608_0166

Unter dem Namen „Glycine“ hat man bisher die α-Amidosubstitutionsproducte der Fettsäuren zusammengefasst. Das einfachste Glycin (Amidoessigsäure), das ursprünglich Glycocoll genannt wurde, war schon länger bekannt als Zersetzungsproduct des leimgebenden Gewebes. Neben diesem oder als Spaltungsproduct der Eiweisskörper war auch das Leucin (Amidocapronsäure) beobachtet worden.

Im Jahre 1850 erhielt Strecker[1]), als er das gewöhnliche Aethylaldehydammoniak mit Blausäure und Salzsäure erhitzte, die salzsaure Verbindung eines Körpers von der Zusammensetzung $C_3H_7NO_2$, dem er den Namen Alanin beilegte und den er als ein Homologes des Glycocolls erkannte. Strecker glaubte, dass das Alanin durch Vereinigung gleicher Aequivalente von Aldehyd und Blausäure unter Eintreten von zwei Aequivalenten Wasser nach folgender Gleichung entstehe:

$$C_4H_4O_2 + C_2NH + 2\,HO = C_6H_7NO_4$$

Er sagte: „Das Ammoniak des Aldehydammoniaks verbindet sich mit der Salzsäure. Durch Zusammenbringen von Aldehyd mit Blausäure habe ich kein Alanin erhalten können. Die Gegenwart von Salzsäure scheint zur Bildung der Verbindung nothwendig zu sein.“

1) Ann. Ch. Ph. 75. 29.

Der Strecker'sche Alaninbildungsprocess wurde zuerst von Erlenmeyers Lehrbuch in der Art erläutert, wie er von Erlenmeyer[1]) und Passavant in den einzelnen Phasen verfolgt und in nachstehender Weise zergliedert wurde:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3CHOH \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + CNH = \begin{matrix} CH_3CHCN \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + H_2O$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_3CHCN \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + 2\,H_2O + HCl = \begin{matrix} CH_3CHCOOH \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + ClNH_4$$

Wie sich nun das Aethylaldehydammoniak gegen Blausäure verhält, so reagiren auch andere Ammoniakverbindungen von solchen Aldehyden, welche mit dem Aldehydradical CHO ein primäres Alkyl verbunden enthalten.

Ueber das Verhalten von Blausäure zu Ammoniakderivaten von Aldehyden mit secundären Alkylen liegt bis jetzt erst eine Untersuchung vor.

A. Lipp[1]) hat beim Zusammenbringen von Ammoniak mit Isobutylaldehyd zuerst einen schön krystallisirten Körper erhalten von der Formel $C_{28}H_{62}N_6O$, der durch Wechselwirkung von sechs Molekülen Ammoniak und sieben Molekülen Isobutylaldehyd unter Austritt von sechs Molekülen Wasser nach der folgenden Gleichung entstanden ist:

$$7\,(C_4H_8O) + 6\,NH_3 = (C_4H_8)_7\,ON_6H_6 + 6\,H_2O.$$

Es war nun zu vermuthen, dass bei Einwirkung von Blausäure auf diesen Körper sich neben dem Amidoisovaleronitril auch Hydroxyisovaleronitril nach der Gleichung bilden würde:

$$(C_4H_8)_7ON_6H_6 + 7\,CNH = 6\,(C_4H_8NH_2CN) + C_4H_8OHCN.$$

1) Ann. Ch. Ph. 200. 120.
2) Ann. Ch. Ph. 205. 1.

Der Versuch hat gezeigt, dass die beiden Nitrile in der That in dem der obigen Gleichung entsprechenden Verhältniss entstehen.

Später fand Lipp[1]), dass sich bei der raschen Destillation des Oxyheptaisobutylidenamins Ammoniak und Isobutylaldehyd abspalten und im Rückstand eine ölige Flüssigkeit bleibt von der Zusammensetzung $(C_4H_8)_3N_2$, welche als wahres Hydramid der Fettreihe erkannt wurde.

Der Isobutylaldehyd (mit dem secundären Radical) verhält sich hiernach ganz analog, wie es von den aromatischen Aldehyden (mit tertiärem Radical) schon lange bekannt ist. Die Constitution der aromatischen Hydramide wird allgemein wie folgt angenommen:

$$\begin{matrix} R-CH=N \\ R-CH=N \end{matrix} \diagdown\diagup CH-R$$

Die Einwirkung von Blausäure auf solche Hydramide hatten schon im Jahre 1865 Reinecke und Beilstein[2]) in der Hoffnung studirt, die Analogen des Alanins zu erzeugen. Sie erhielten aber statt der erwarteten aromatischen Amidosäuren neue complicirter zusammengesetzte Körper, deren Zusammensetzungs- und Bildungsweise sie nur mangelhaft feststellen und erklären konnten.

Erlenmeyer[3]) hat nun im Jahre 1877 in Gemeinschaft mit Schäuffelen gezeigt, dass das Anishydramid sich mit zwei Molekülen Blausäure zu einem Diimidodinitril vereinigt, welches beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Anisaldehyd in eine dem Tyrosin isomere Amidosäure verwandelt wird.

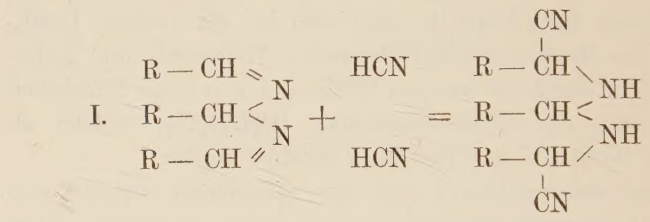
---

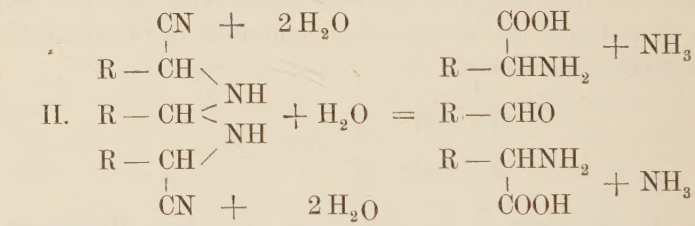
1) B. B. XIV. 1746.

2) Ann. Ch. Ph. 136. 169.

3) Sitzungsberichte der Akad. der Wissenschaften zu München und B. B. XI. 149.

Er stellte hiefür folgende allgemeine Reactionsgleichungen auf:





Im Hinblick auf diese Ergebnisse mussten die von Reinecke und Beilstein bei ihren Untersuchungen erzielten Resultate sehr befremdend erscheinen, und es war desshalb ein erneutes Studium der Einwirkungsproducte von Blausäure mit und ohne Gegenwart von Salzsäure auf Hydrobenzamid und andere Hydramide wünschenswerth.

Ich habe nun auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers des Herrn Professors Erlenmeyer, dem ich für die bereitwillige Ueberlassung des vorhandenen Materials, sowie für die werthvollen Rathschläge, die er mir während der Ausführung dieser Arbeit in liebenswürdigster Weise angedeihen liess, zum grössten Danke verpflichtet bin, diese Aufgabe übernommen und erlaube mir, einer Hohen philosophischen Facultät über die hiebei erzielten Resultate Bericht zu erstatten.

Einwirkung von absoluter Blausäure auf Hydrobenzamid in der Kälte.

Das zu meinen Versuchen verwendete Hydrobenzamid war mit kaltem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure sorgfältig getrocknet; es zeigte dann den Schmelzpunkt 109° C. Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2051 gr Substanz gab 17,7 CC. N bei 17° C u. 719^{mm} b.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{18}N_2$	
N 9,39	9,49

30 gr. trocknes Hydrobenzamid (1. Molgew.) wurden in 8 gr. absolute Blausäure (2. Molgew.), welche durch Eiswasser gekühlt war, allmälig eingetragen, so dass immer erst nach vollständiger Lösung neue Portionen zugesetzt wurden. Auf diese Weise resultirte ein dickes Oel, welches sich bald bräunte und nach längerem Stehen verschmierte.

Giesst man es aber sofort in Eiswasser und rührt von Zeit zu Zeit um, so erstarrt es in kurzem zu einer festen, krystallinischen Masse.

Löst man das ursprüngliche Oel oder das durch Eiswasser abgeschiedene krystallinische Cyanür in absolutem Aether und leitet Salzsäuregas ein, so scheidet sich die doppelt salzsaure Verbindung des Diimidodinitrils des Hydrobenzamids in krystallinischem Zustande ab. Nach dem Abgiessen des Aethers wurde die Salzmasse auf einem Trichter mit trocknem Aether nachgewaschen und sofort über Schwefelsäure und Aetzkali zum Trocknen hingestellt. Auf diese Weise wurden aus 20 gr. Cyanür 23 gr. statt 24 gr. von der doppelt salzsauren Verbindung in ganz reinem Zustande erhalten.

Die Analyse dieser Verbindung ergab nachstehende Zahlen:

I. 0,1607 gr Subst. gab 0,3807 gr CO_2 u. 0,0802 gr H_2O

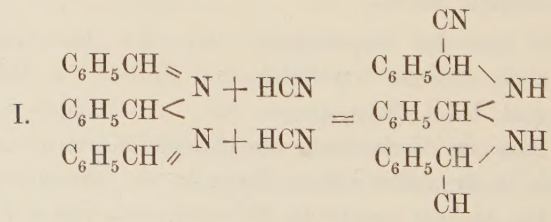
II. 0,0995 gr „ „ 12,5 CC. N bei 22° C. u. 722^{mm} b.

III.[1]) 0,2904 gr „ „ 0,1921 gr Cl Ag.

Berechnet für: $C_{23}H_{22}N_4Cl_2$		Gefunden:
C	64,94	64,61
H	5,17	5,53
N	13,17	13,51
Cl	16,70	16,36

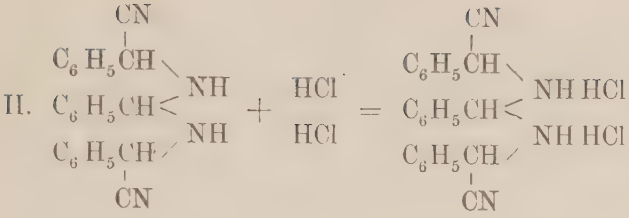
Daraus geht also hervor, dass das Hydrobenzamid genau so wie das Anishydramid sich unter den angeführten Bedingungen mit zwei Molekülen Blausäure verbunden hat und glatt ins entsprechende Diimidodinitril übergegangen ist, welches beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung als doppeltsalzsaure Verbindung abgeschieden wurde.

Die nachstehenden Gleichungen versinnlichen die Vorgänge:



---

1) Die Chlorbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die fein gepulverte Substanz in wasserfreiem Aether vertheilt durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas zersetzt wurde. Nach kurzem Stehen wurde abfiltrirt, der Salmiak mit trocknem Aether gewaschen, in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt.

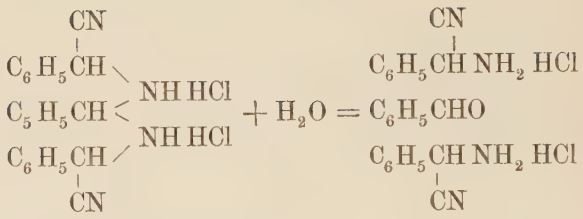


Dieses salzsaure Salz der Diimidbasis löst sich in grosser Menge in absolutem Alkohol, scheint aber dabei nach einigem Stehen Zersetzung zu erleiden, denn es tritt Blausäuregeruch auf. Mit Wasser zusammengebracht, zerfällt es zum grössten Theil in freies Diimidodinitril und Salzsäure, wie im Nachfolgenden ausführlich beschrieben wird. Ueber Schwefelsäure und Aetzkali verliert es nach längerem Stehen nicht unerhebliche Mengen Chlorwasserstoff.

Verhalten des doppeltsalzsauren Diimidodinitrils gegen Wasser.

Bringt man die salzsaure Verbindung des Diimidodinitrils mit Wasser zusammen, so wird die Masse zunächst weich. Das Wasser nimmt stark saure Reaction an und riecht nach Benzaldehyd. Die abgeschiedene weiche Substanz wird nach einiger Zeit unter beständigem Durchkneten fest und krystallinisch.

Es zerfällt somit der grösste Theil des salzsauren Diimidodinitrils in freies Diimidodinitril, welches sich krystallinisch abscheidet, und freie Salzsäure, während ein kleiner Theil der doppelt salzsauren Verbindung durch die frei gewordene Salzsäure unter Aufnahme von Wasserbestandtheilen in Benzaldehyd und salzsaures Amidonitril übergeführt wird, welches in Lösung bleibt. Letzterer Vorgang wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:



Von zwei Versuchen, welche quantitativ ausgeführt wurden, lieferten in dem einen Fall 5,5 gr der doppelt salzsauren Verbindung mit der fünffachen Gewichtsmenge Wasser angerührt als unlöslichen krystallinischen Rückstand 3,6 gr (freies Diimidodinitril). Der in Lösung gegangene Theil hinterliess nach dem Verdunsten über Schwefelsäure nahezu 1 gr der schön krystallisirten salzsauren Verbindung des Amidonitrils. Im anderen Fall gaben 10 gr des salzsauren Diimidodinitrils nach dem Behandeln mit der fünffachen Menge Wasser 6,5 gr krystallinisches Diimidodinitril, während das über Schwefelsäure auskrystallisirte Amidonitril nicht ganz 2 gr wog. Die respectiven wässerigen Lösungen des salzsauren Amidonitrils waren mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug mit einer conc. Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt worden, wobei eine merkliche Abscheidung von Benzaldehydschwefligsaurem Salz erfolgte.

Demgemäss wurden in beiden Fällen nahezu äquivalente Mengen nemlich 1 bzw. 1,7 gr der angewandten 4,6 resp. 8,2 gr des freien Diimidodinitrils zersetzt. Die aus den wässerigen Lösungen gewonnenen resp. Quantitäten des salzsauren Amidonitrils entsprachen auch in beiden Fällen fast quantitativ den reciproken Zahlenwerthen, welche 1 bzw. 1,7 gr Diimidbasis bei der Zersetzung mit Wasser liefern mussten, wenn dieselbe genau im Sinne der angegebenen Gleichung erfolgt war.

Die Analysen der durch Zersetzung des doppelt salzsauren Diimidodinitrils mit Wasser hervorgegangenen Körper des freien Diimidodinitrils und des salzsauren Amidonitrils ergaben folgende Zahlen:

a) Diimidodinitril.

I. 0,2498 gr Subst. gab 0,716 gr CO_2 u. 0,1261 gr H_2O

II. 0,2502 gr „ „ 37,5 CC. N bei 21° C. u. 717^{mm} b.

Berechnet für: $C_{23}H_{20}N_4$		Gefunden:
C	78,40	78,17
H	5,68	5,60
N	15,91	16,08

Das Diimidodinitril des Hydrobenzamids ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. Aus Aether krystallisirt es in kleinen Nadeln. Es schmilzt bei 55° C. ohne Zersetzung. Bei längerem Erhitzen auf 100° zersetzt es sich, indem Blausäure entweicht, während der Rückstand sich bräunt und nach dem Erkalten nicht mehr erstarrt.

b) Salzaures Amidonitril.

I. 0,1594 gr Subst. gab 0,3314 gr CO_2 u. 0,0812 gr H_2O

II. 0,1514 gr „ „ 23 CC. N bei 20° C. u. 718^{mm} b.

III. 0,1957 gr „ „ 0,1652 gr ClAg u. 0,0014 gr Ag.

Berechnet für: $C_8H_8N_2HCl$		Gefunden:
C	56,95	56,70
H	5,34	5,65
N	16,61	16,39
Cl	21,06	21,11

Das salzsaure Phenylamidoessigsäurenitril ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; es krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel in langen glänzenden Nadeln. Versetzt man seine wässerige Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich das freie Amidonitril als ein gelblich gefärbtes Oel aus, welches beim Abkühlen zu glänzenden silberweissen Blättchen erstarrt. Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. Es ist sowohl im trocknen festen Zustande als in Lösung ein sehr unbeständiger Körper, indem es beständig Dämpfe von Blausäure und Ammoniak abgibt. Am besten hält sich die trockne ätherische Lösung. Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine schwach gelb gefärbte in schiefrigen Blättchen krystallisirte weiche Masse. Versucht man diese wieder mit Aether oder Alkohol in Lösung zu bringen, so bleibt ein weisses Krystallmehl zurück, welches in Aether, Alkohol und Wasser unlöslich, in heissem Benzol und Schwefelkohlenstoff aber ziemlich löslich ist und daraus beim Erkalten in körnigen Krystallen erhalten wird.

Es entsteht von diesem Körper um so mehr, je länger man das freie Amidonitril sich selbst überlässt. Die Bildungsweise und Zusammensetzung dieses Körpers wird erst weiter unten bei Gelegenheit der Besprechung des Reinecke-Beilstein'schen Hydrocyansbenzids erörtert werden.

Platindoppelverbindung des salzsauren Phenylamidoessigsäurenitrils.

$$2\,(C_6H_5\,CH\,NH_2\,CN\,HCl)\;Pt\,Cl_4.$$

2 gr des salzsauren Amidonitrils löste ich in möglichst wenig absolutem Alkohol und setzte eine Lösung von 2,5 gr (berechnete Menge) $Pt\,Cl_4$ in absolutem Alkohol dazu. Beim Verdunsten des Alkohols schied sich das Doppelsalz in hochgelben messbaren Täfelchen aus, die durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas Aetheralkohol rein erhalten wurden.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure gaben:

I. 0,2405 gr Subst. beim Glühen 0,0690 gr Pt.

II. 0,3050 gr „ „ „ 0,0872 gr Pt.

Berechnet für:		Gefunden:	
$2\,(C_6H_5CHNH_2CNHCl)\,PtCl_4$		I.	II.
Pt	28,82	28,69	28,58

Das Platindoppelsalz ist leicht löslich in Alkohol und Wasser. Durch letzteres scheint es zum Theil zersetzt zu werden.

Phenylamidoacetamid und Phenylamidoessigsäure.

Bringt man das salzsaure Amidonitril oder das doppelt salzsaure Diimidodinitril mit rauchender Salzsäure zusammen, so findet Erwärmung statt und in kurzem ist das Ganze zu einem Krystallbrei von salzsaurem Amidoamid erstarrt. Die Masse wurde nach zweitägigem Digeriren abgesaugt und mit etwas Alkohol nachgewaschen. Die über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknete Substanz gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

I. 0,1749 gr Subst. gab 0,332 gr CO_2 u. 0,0958 gr H_2O

II. 0,1537 gr „ „ 0,2891 gr CO_2 u. 0,0840 gr H_2O

III. 0,0910 gr „ „ 12,7 CC. N bei 21,5° C. u. 719^{mm} b.

IV. 0,1393 gr „ „ 19 CC. N bei 21° C. u. 721^{mm} b.

V. 0,1005 gr „ „ 0,0755 gr Cl Ag.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_6H_5CH(CONH_2)NH_2HCl$		I.	II.
C	51,47	51,76	51,23
H	5,89	6,08	6,07

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,01	14,99 u. 14,70
Cl	19,03	18,57 —
O	8,6	— —

Das salzsaure Phenylamidoacetamid ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Aus heissem Wasser lässt es sich, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren und wird hiebei in glänzenden prismatischen Krystallen erhalten.

Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, dass verschiedene Versuche, welche die Ueberführung des Diimidodinitrils in das entsprechende Diimidodiamid oder in die Diimidodicarbonsäure zum Zwecke hatten, erfolglos blieben. Ich erhielt stets nur das salzsaure Phenylamidoacetamid beim Digeriren des Nitrils mit rauchender Salzsäure und Phenylamidoessigsäure beim Kochen desselben mit Barytwasser.

Es erklärt sich diese Thatsache leicht, wenn man bedenkt, dass das salzsaure Diimidodinitril schon in der Kälte, wie oben auseinander gesetzt, durch Aufnahme von Wasserbestandtheilen in Amidonitril und Benzaldehyd zerfällt, so dass diese letztere Reaction jedenfalls schon vorher eintritt, ehe die beiden Cyangruppen selbst angegriffen werden.

Das salzsaure Phenylamidoacetamid wird nun durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien leicht in Phenylamidoessigsäure übergeführt. Durch Eindampfen der salzsauren Lösung und nachheriges Zersetzen mit Ammoniak erhält man sie als einen weissen krystallinischen Körper, welcher durch Waschen mit Alkohol vollständig rein erhalten wird.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab gut stimmende Zahlen.

I. 0,2458 gr Subst. gab 0,5725 gr CO_2 u. 0,1338 gr H_2O

II. 0,2936 gr Subst. gab 0,6832 gr CO_2 u. 0,1617 gr H_2O

III. 0,1241 gr - - 10,2 CC. N bei 20° C. u. 727^{mm} b.

Berechnet für: $C_6H_5CH(NH_2)COOH$		Gefunden: I.	II.
C	63,57	63,50	63,46
H	5,96	6,05	6,12
N	9,27	8,98	—
O	21,19	—	—

Die Phenylamidoessigsäure löst sich wenig in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in prismatischen Kryställchen. In Aether und Alkohol ist sie unlöslich.

Tiemann[1]), welcher die Phenylamidoessigsäure durch Behandlung des Benzylidencyanhydrins mit alkoholischem Ammoniak und Kochen des entstandenen Amidonitrils mit verdünnten Säuren erhalten hat, gibt an, dass sie beim Erhitzen im Probirrohr schon vor dem Schmelzen sublimirt, im Kapillarrohr aber bei 256° C. schmilzt.

Stöckenius[2]), welcher diese Säure zuerst aus Phenylbromessigsäure mit alkoholischem Ammoniak dargestellt hat, konnte die Säure selbst im Capillarrohr nicht zum Schmelzen bringen.

Nach meinen Beobachtungen muss ich die Angabe von Stöckenius bestätigen. Die sowohl aus dem Hydrobenzamid als nach Tiemann dargestellte Säure schmilzt weder bei langsamem noch bei raschem Erhitzen im Capillarrohr, sondern sublimirt ohne zu schmelzen.

Im übrigen stimmen die Eigenschaften meiner Phenylamidoessigsäure vollständig mit denen überein, welche Tie-

1) B. B. XIII. 384.
2) ibid. XI. 2002.

mann und Stöckenius von ihrer Säure angeben, so dass die auf verschiedene Weise dargestellten Verbindungen ohne Zweifel identisch sind.

Die Phenylamidoessigsäure verbindet sich, wie schon Tiemann angegeben, mit Salzsäure zu einem in Wasser und Alkohol löslichen gut krystallisirten Salz von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5CH\begin{matrix}NH_2HCl\\ |\\ COOH\end{matrix}$$

Eine Verbindung von zwei Moleculargewicht Amidosäure und einem Moleculargewicht Chlorwasserstoff konnte nicht erhalten werden.

Platindoppelverbindung.

$$\left(C_6H_5CH\begin{matrix}NH_2HCl\\ |\\ COOH\end{matrix}\right)_2 PtCl_4$$

2 gr salzsaure Phenylamidoessigsäure wurden in absolutem Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 2 gr Platinchlorid in absolutem Alkohol gegeben. Beim Verdunsten des Alkohols über Schwefelsäure krystallisirt die Platindoppelverbindung in körnigen goldgelben Kryställchen aus. Sie wurde abgesaugt und mit etwas Aetheralkohol nachgewaschen. Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben:

I. 0,2953 gr Subst. beim Glühen 0,0799 gr Pt.

II. 0,2930 gr „ „ „ 0,0805 gr Pt.

Berechnet für:		Gefunden:	
$\left(C_6H_5CH\begin{matrix}NH_2HCl\\ \vert\\ COOH\end{matrix}\right)_2 PtCl_4$		I.	II.
Pt	27,59	27,06	27,47

Das Platindoppelsalz ist leicht löslich in absolutem Alkohol und auch Aetheralkohol. Durch Wasser wird es in seine Componenten zerlegt.

Was die Ausbeute an reiner Phenylamidoessigsäure aus dem Diimidodinitril des Hydrobenzamids anlangt, so erhielt ich in zwei quantitativ ausgeführten Versuchen folgende Resultate:

5 gr Diimidodinitril gaben beim Digeriren mit rauchender Salzsäure und nachherigen Kochen der verdünnten Lösung 3,5 gr Phenylamidoessigsäure statt 4,2 gr.

Bei einem zweiten Versuch gaben 8 gr Diimidodinitril auf die gleiche Weise behandelt ungefähr 5,5 gr Amidosäure statt 6,8 gr, so dass sich in beiden Fällen etwa 70 Proc. der theoretischen Menge ergeben. Eine grössere Ausbeute zu erzielen, ist wohl kaum möglich, weil, wenn auch die Zersetzung des Diimidodinitrils in zwei Moleküle Amidonitril und ein Molekül Benzaldehyd glatt erfolgt, doch das salzsaure Amidonitril selbst nie quantitativ in Amidosäure übergeführt werden kann, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe. Kocht man nemlich selbst ganz reines salzsaures Amidonitril, ob nach Tiemann oder meiner Methode dargestellt, in wässeriger Lösung mit Säuren, so tritt deutlich der Geruch nach Benzaldehyd auf; nebenbei entstehen kleine Mengen Harz und die erhaltene Amidosäure steht nie im quantitativen Verhältniss zum angewandten Amidonitril.

Einwirkung von absoluter Blausäure auf Hydrobenzamid in der Wärme.

So leicht und glatt die Addition von zwei Moleculargewicht Cyanwasserstoff zu einem Moleculargewicht Hydrobenzamid in der Kälte erfolgt, so wenig ist es möglich, bei Anwendung von Wärme an das Molekül des Hydrobenzamids

zwei Moleküle Blausäure anzulagern. Lässt man zu einer kochenden ätherischen Lösung von Hydrobenzamid die zur Bildung des einseitigen Nitrils erforderliche oder auch eine grössere Quantität absoluter Blausäure zufliessen, so nimmt dasselbe nur ein Molekulargewicht Blausäure auf und bildet das Monoimidonitril. Leitet man in die aetherische Lösung desselben Salzsäuregas, so fällt das salzsaure Salz des Imidonitrils krystallinisch aus. Dieses ist begreiflicher Weise sehr labil, da es auf der einen Seite noch unverändertes Hydrobenzamid ist, welches bekanntlich mit Säuren bei Gegenwart von Wasserbestandtheilen leicht in Benzaldehyd und Ammoniak gespalten wird. Es tritt auch schon während des Einleitens von Salzsäuregas deutlich der Geruch nach Benzaldehyd auf, weil eben geringe Feuchtigkeitsmengen, die wohl schwer zu vermeiden sind, eine Zersetzung im angedeuteten Sinne ermöglichen.

In Folge dessen ist es mir auch trotz Aufwand von viel Mühe und Zeit nicht möglich gewesen, die salzsaure Verbindung des Monoimidonitrils in reinem Zustande zu erhalten.

Verschiedene von unreinen Präparaten ausgeführte Analysen gaben dem entsprechend auch weder untereinander noch mit der Formel stimmende Zahlen.

Indess lässt die durch Kochen dieses salzsauren Salzes mit verdünnter Salzsäure erhaltene Verbindung, welche sich durch die Analyse als das salzsaure Salz eines eigenthümlichen Amidoimidosäureanhydrids erwies, keinen Zweifel obwalten, dass die chlorwasserstoffsaure Verbindung des Monoimidonitrils vorlag.

Die Analyse dieses Körpers gab folgendes Resultat:

I. 0,1013 gr Subst. über Schwefelsäure getrocknet gab: 0,2431 gr CO_2 und 0,0606 gr H_2O

II. 0,1241 gr Subst. gab 11,2 CC. N. bei 20° C. u. 727^{mm} b.

III. 0,2106 gr „ „ 0,1055 gr Cl Ag.

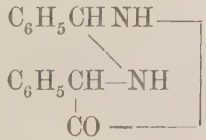
Berechnet für: $C_6H_5CH(NH_2HCl)CH(C_6H_5)CO$		Gefunden:
C	65,57	65,44
H	5,46	5,64
N	10,02	9,87
Cl	12,93	12,51
O	6,02	—

Die Bildung dieses Körpers resp. die Zersetzung des einseitigen salzsauren Monoimidonitrils durch Wasserbestandtheile geht also in analoger Weise vor sich, wie die Umwandlung des Diimidodinitrils in Benzaldehyd und Phenylamidoessigsäure und kann in folgender Weise formulirt werden.

I. $C_6H_5CH(N + H_2O)CH(C_6H_5)CH(NH(HCl))CN + 2H_2O = C_6H_5CHO + C_6H_5CH(NH_2)CH(C_6H_5)CH(NH)COOH + NH_4Cl$

II. $C_6H_5CH(NH_2)CH(C_6H_5)CH(NH)COOH - H_2O = C_6H_5CH(NH_2)CH(C_6H_5)CH(N)CO$

oder:



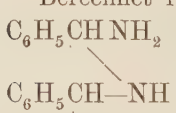
Ob die Anhydridbildung mit der NH_2 oder NH Gruppe stattfindet, vermag ich nicht zu entscheiden; das letztere halte ich für wahrscheinlicher, weil das salzsaure Salz in wässeriger Lösung beständig ist.

Das salzsaure Salz ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln beim Erkalten in langen seideglänzenden nach beiden Enden zugespitzen Nadeln, die nach dem Trocknen wie Asbest aussehen und sich durch die Analyse immer als die Anhydridverbindung ausweisen. Beim Trocknen bei 100° verliert die Verbindung das halbe Molekulargewicht HCl. 1,0567 gr Substanz verloren 0,0725 gr = 6,85 Proc. berechnet 6,65 Proc.

Durch wässeriges Ammoniak wird aus der Lösung des Salzes die Säure als solche abgeschieden und geht durch überschüssiges Ammoniak wieder in Lösung. Die Analyse der über Cl_2Ca getrockneten Säure gab folgende Zahlen:

I. 0,1866 gr Subst. gab 0,4833 gr CO_2 u. 0,1062 gr H_2O

II. 0,174 gr „ „ 17,6 CC. N bei 17,5° C. u. 706^{mm} b.



	Berechnet für:	Gefunden:
C	70,31	70,63
H	6,25	6,32
N	10,93	10,80
O	12,80	—

Die Säure löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in farblosen prismatischen Nadeln. Die wässerige Lösung röthet deutlich blaues Lakmuspapier. Beim Trocknen bei 100° geht sie vollständig ins Anhydrid

über, nimmt aber beim Zusammenbringen mit Wasser dasselbe wieder auf.

Während die Säure unter Abgabe von Wasser bei 120° schmilzt, verflüssigt sich das Anhydrid erst bei 164°, und sublimirt bei weiterem Erhitzen ohne merkliche Zersetzung.

Das bei 100° getrocknete Anhydrid gab folgende Zahlen:

I. 0,1756 gr Subst. gab 0,4881 gr CO_2 u. 0,0981 gr H_2O

II. 0,2342 gr „ „ 25,8 CC. N bei 17° C. u. 713 mm b.

	Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5CHNH_2$		
$C_6H_5CH—N$		
CO		
C	75,63	75,80
H	5,88	6,03
N	11,76	11,98
O	6,72	—

Einwirkung von wässriger Blausäure auf Hydrobenzamid.

Reinecke und Beilstein[1]) hatten bei der Einwirkung von wässeriger Blausäure auf Hydrobenzamid mit und ohne Gegenwart von Salzsäure als einziges Reactionsproduct einen weissen krystallinischen Körper erhalten, dem sie auf Grund ihrer durch die Analyse gefundenen Zahlenwerthe die Formel $C_{23}H_{17}N_3$ und den Namen Hydrocyanbenzid gaben. Seine Entstehung drückten sie durch die Gleichung aus:

$$C_{21}H_{18}N_2 + 2\,CNH + HCl = C_{23}H_{17}N_3 + NH_4Cl.$$

1) Annal. Ch. Ph. 136. 173.

„In seinen Eigenschaften, sagen sie, kommt das Hydrocyanbenzid dem Benzoylazotid Laurents am nächsten und ist vielleicht mit diesem identisch. Wie dieses löst es sich in heissem Weingeist nur wenig. Es schmilzt beim Erhitzen und gesteht beim Erkalten zu einer glasigen Masse. Wässerige Säuren greifen es beim Kochen nicht an. Alkoholische Salzsäure entwickelt beim Kochen damit Blausäure. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr auf 100° löst es sich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen glänzenden Krystallen."

Laurent und Gerhardt[1]) bekamen bei der Untersuchung der Einwirkungsproducte von wässerigem Ammoniak auf rohes Bittermandelöl ausser Hydrobenzamid auch einen in Alkohol und Aether unlöslichen indifferenten Körper, dem sie die Formel $C_{15}H_{12}N_2$ und den Namen Benzoylazotid beilegten.

Wiewohl die beiden Körper, das Hydrocyanbenzid von Reinecke und Beilstein und das Benzoylazotid von Laurent und Gerhardt in ihrer procentischen Zusammensetzung wenig verschieden, in ihren Eigenschaften sehr übereinstimmend sind, so gaben doch Reinecke und Beilstein der von ihnen aufgestellten Formel $C_{23}H_{17}N_3$ den Vorzug vor der Laurent-Gerhardt'schen $C_{15}H_{12}N_2$.

Da es mir in Anbetracht der leichten und glatten Addirbarkeit von einem resp. zwei Molekülen Blausäure zu einem Molekül Hydrobenzamid von vorneherein sehr unwahrscheinlich war, dass das Benzoylazotid resp. Hydrocyanbenzid direkt durch Einwirkung von Blausäure auf Hydrobenzamid entstehe, wie Reinecke und Beilstein annahmen, so versuchte ich dasselbe auf Grund einiger früheren Beobachtungen aus dem bereits beschriebenen Diimidodinitril darzustellen.

1) Ann. Ch. Ph. 28. 265.

Reines Diimidodinitril in absolutem Aether gelöst, zersetzt sich selbst nach wochenlangem Stehen nicht. Setzt man aber zu dieser ätherischen Lösung schwach angesäuertes Wasser, oder lässt man gleich bei Darstellung des Diimidodinitrils auf die ätherische Lösung von Hydrobenzamid wässerige Blausäure in wenig mehr als zur Bildung dieses Nitrils erforderlicher Quantität einwirken, so zeigen sich meist schon nach eintägigem Stehen, rascher noch, wenn man die Lösung etwas erwärmt hat, am Boden des Kölbchens kleine, farblose Kryställchen, die sich von Tag zu Tag vermehren und die nichts anderes sind als das Benzoylazotid von Laurent resp. Hydrocyanbenzid von Reinecke und Beilstein.

Man erhält auf diese Weise aus je 10 gr Hydrobenzamid immer ungefähr 1—2 gr von diesem Körper in ganz reinem Zustande.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende analytische Resultate:

I. 0,1574 gr Subst. gab 0,472 gr CO_2 u. 0,0802 gr H_2O

II. 0,2646 gr „ „ 0,7927 gr CO_2 u. 0,1312 gr H_2O

III. 0,1188 gr „ „ 14,2 CC. N bei 23° C. u. 717^{mm} b.

IV. 0,1382 gr „ „ 16,4 CC. N bei 20,5° C. u. 715^{mm} b.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{15}H_{12}N_2$ (Laurent u. Gerhardt)	$C_{23}H_{17}N_3$ (Reinecke u. Beilst.)	I.	II.
C	81,81	82,4	81,78	81,70
H	5,46	5,1	5,66	5,51
N	12,72	12,5	12,704	12,74

Aus den erhaltenen Zahlen geht schon zur Genüge hervor, dass die von Laurent für diesen Körper aufgestellte Formel die wahrscheinlichere sein dürfte. Die Richtigkeit derselben erhellt aber erst vollends aus dessen Entstehungs- und Zersetzungsweise. Das Diimidodinitril zerlegt sich mit

Wasserbestandtheilen bei Gegenwart von Säure, wie oben auseinandergesetzt wurde, in zwei Moleküle Amidonitril und ein Molekül Benzaldehyd. Es war nun zu untersuchen, ob eine gleiche Zersetzung des Diimidodinitrils auch unter den eben angeführten Umständen eingetreten war. In diesem Falle konnte die Bildung des Benzoylazotids nur einem secundären Process zwischen den aus den Diimidodinitril hervorgegangenen Zersetzungsproducten (Amidonitril und Benzaldehyd) zugeschrieben werden.

Man kann nun in der That der vom Benzoylazotid getrennten ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit ganz verdünnter Salzsäure erhebliche Mengen Amidonitril entziehen, während noch unverändertes Diimidodinitril aus der vom Amidonitril befreiten ätherischen Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas gefällt wird.

Analytische Belege des auf diese Weise gewonnenen salzsauren Amidonitrils und Diimidodinitrils.

a) Salzsaures Amidonitril:

I. 0,1455 gr Subst. gab 0,3051 gr CO_2 u. 0,0746 gr H_2O

II. 0,1591 gr „ „ 23,7 CC. N bei 17,5°C. u. 719^{mm} b.

Berechnet für: $C_6H_5CH(CN)NH_2HCl$		Gefunden:
C	56,95	57,18
H	5,34	5,69
N	16,61	16,38
Cl	21,06	—

b) Diimidodinitril:

Das durch Einleiten von Salzsäuregas in die trockne vom Amidonitril befreite ätherische Lösung gewonnene doppelt salzsaure Diimidodinitril wurde durch Wasser zerlegt. Die

abgeschiedene krystallinische Diimidbasis zeigte den angegebenen Schmelzpunkt 55° C.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1643 gr Subst. gab 23,5 CC. N bei 17° C. u. 721^{mm} b.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{23}H_{20}N_4$		
N	15,91	15,72

Hätten Reinecke und Beilstein die vom sogenannten Hydrocyanbenzid getrennte alkoholische Lösung mit Salzsäure behandelt, so hätten auch sie bedeutende Mengen Amidonitril resp. Amidosäure erhalten müssen, und so ihr gewünschtes Ziel, zum Analogon des Alanins zu gelangen, erreicht.

Nach diesen Thatsachen scheint es mir unzweifelhaft, dass die Bildungsweise dieses Körpers durch zwei aufeinanderfolgende chemische Processe vor sich geht, die sich durch nachstehende Gleichungen ausdrücken lassen:

I. $$\left.\begin{matrix} C_6H_5CH< \\ C_5H_5CH< \\ C_6H_5CH< \end{matrix}\begin{matrix} CN \\ NH \\ NH \\ CN \end{matrix}\right. + H_2O = 2\left[\begin{matrix} C_6H_5CHNH_2 \\ | \\ CN \end{matrix}\right] + C_6H_5CHO$$

II. $$\begin{matrix} C_6H_5CHNH_2 \\ | \\ CN \end{matrix} + C_6H_5CHO = \begin{matrix} C_6H_5CH \\ C_6H_5CH \\ | \\ CN \end{matrix} > N + H_2O$$

Wenn nun diesem Körper, dessen Analysen auch genau mit der von Laurent und Gerhardt aufgestellten Formel stimmen, vorstehende Constitution zukommt, so war zu vermuthen, dass man ihn einerseits direct aus dem Amidonitril

und Benzaldehyd erhalten und dass er andrerseits durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure in Benzaldehyd und Phenylamidoessigsäure gespalten werden könne:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH \diagdown \\ C_6H_5CH \diagup \\ \quad | \\ \quad CN \end{array} N + H_2O + HCl + 2H_2O + HCl = \begin{array}{l} C_6H_5CH\,NH_2\,HCl \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} + C_6H_5CHO + ClNH_4$$

Diessbezügliche Versuche bestätigten beide Vermuthungen.

Der beim Zusammenbringen von Benzaldehyd mit freiem Amidonitril entstehende Körper besitzt dieselben Eigenschaften wie das Benzoylazotid. Er schmilzt bei 175—180° unter Zersetzung, ist unlöslich in Aether und Alkohol, löslich in heissem Benzol und Schwefelkohlenstoff und krystallisirt daraus in glänzenden körnigen Kryställchen. Eine Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,108 gr Subst. gab 13,2 CC. N bei 23,5° u. 716^{mm} b.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{12}N_2$	
N 12,72	12,95

Ferner wurde 1 gr Benzoylazotid mit 20 gr Wasser und 10 gr 20 procentiger Salzsäure während vier Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt.

Schon nach einstündigem Kochen destillirten mit den Wasserdämpfen Oeltropfen von Benzaldehyd, die sich bei weiterer Einwirkung vermehrten, bis nach zwei Stunden der Körper völlig verschwunden und eine klare Lösung entstanden war. Nach weiteren zwei Stunden wurde der gebildete Benzaldehyd abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbad eingedampft. Die eingetrocknete Masse, mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniak zersetzt, gab nach

dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen bei 100° ungefähr 0,5 gr Phenylamidoessigsäure, während nach der angegebenen Zersetzungsgleichung 0,7 gr Amidosäure hätten erhalten werden müssen.

Das so gewonnene Phenylglycocoll zeigte dieselben Eigenschaften, wie das auf andere Weise dargestellte und eine Stickstoffbestimmung gab die erforderliche Menge Stickstoff:

0,1618 gr Subst. gab 14 CC. N bei 17° C. u. 719^{mm} b.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9NO_2$	
N 9,27	9,49

Diesen Resultaten zufolge gebührt dem Benzoylazotid die zugedachte Constitution. Und nunmehr ist es auch erklärlich, wie Laurent und Gerhardt zu diesem Körper gelangt sind. Sie liessen auf rohes Bittermandelöl, das immer Cyanhydrin enthält, Ammoniak einwirken, wodurch letzteres in Amidonitril verwandelt wurde, welches mit vorhandenem Benzaldehyd sich zu combiniren Gelegenheit hatte.

Man hätte ferner auch noch erwarten sollen, dass sich der Körper, dem ich den Namen Benzoylazotid[1]), der ihm von seinen Entdeckern gegeben wurde, lassen will, durch Aufnahme von Blausäure in Imidonitril verwandeln lasse:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH \\ C_6H_5CH \\ | \\ CN \end{matrix} \!\!> N + CNH = \begin{matrix} \quad CN \\ \quad | \\ C_6H_5CH \\ C_6H_5CH \\ \quad | \\ \quad CN \end{matrix} \!\!> NH$$

1) Er ist jedenfalls wegen seiner Kürze den rationellen Bezeichnungen „Benzylidenamidophenylacetonitril oder Benzylidenamido α Toluylsäurenitril u. dgl.“ vorzuziehen.

Alle Versuche, Blausäure zu dem Körper zu addiren, blieben bis jetzt erfolglos und es gelang mir auch nicht, das Imidonitril aus dem Amidonitril zu erhalten. Das freie Amidonitril erleidet zwar, wie oben angeführt, allmählich Zersetzung; es gibt dabei jedoch nicht nur Ammoniak, sondern auch Blausäure ab, so dass die entstehenden Körper mehr dem Laurent-Gerhardt'schen Azotid entsprechen, als den in der Fettgruppe beobachteten Imidonitril und Hydrocyanaldin, wie sie Erlenmeyer und Passavant[1]) aus dem Amidopropionitril durch successiven Austritt von einem resp. zwei Molekülen Ammoniak erhalten haben.

Einige von den durch spontane Zersetzung des Amidonitrils erhaltenen Verbindungen ausgeführte Analysen mögen hier Erwähnung finden:

I. 0,0972 gr Subst. gab 0,2896 gr CO_2 u. 0,0502 gr H_2O

II. 0,1272 gr „ „ 0,3761 gr CO_2 u. 0,0692 gr H_2O

III. 0,105 gr „ „ 13 CC. N bei 22° C. u. 719^{mm} b.

IV. 0,0898 gr „ „ 11 CC. N bei 21,5° C. u. 719^{mm} b.

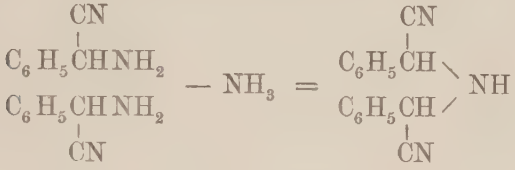
	Gefunden:	
	I.	II.
C	81,25	80,63
H	5,73	6,04
N	13,2	13,16

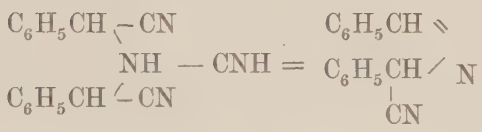
Berechnet für:

	a) Toluylimidoacetonitril $C_{16}H_{13}N_3$	b) Phenylnitriloacetonitril $C_{24}H_{18}N_4$	c) Benzoylazotid $C_{15}H_{12}N_2$
C	77,73	79,5	81,81
H	5,26	4,9	5,46
M	17,00	15,5	12,72

1) loc. cit.

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, nähern sich die aus dem Phenylamidoacetonitril durch spontane Zersetzung entstandenen Körper in ihrer Zusammensetzung mehr dem Benzoylazotid Laurent's als den angeführten Anhydramiden, so dass es den Anschein gewinnt, als ob diese den fetten Anhydramiden entsprechenden Verbindungen sich in der aromatischen Reihe nicht bilden oder nicht existenzfähig seien, weil sie einseitig Blausäure verlieren.





Um zu sehen, ob sich auch die Hydramide alkyl- und hydroxylsubstituirter Benzaldehyde durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Blausäure und Salzsäure in die entsprechenden Glycine überführen lassen, habe ich noch Hydrocuminamid und Hydrosalicylamid in den Kreis meiner Untersuchung gezogen.

Darstellung von Hydrocuminamid.

Die verschiedenen literarischen Angaben über die Darstellungsweise und Natur des Hydrocuminamids sind so wenig übereinstimmend, dass es von Interesse schien, dieses Hydramid von Neuem darzustellen und genauer zu untersuchen.

Cahours und Gerhardt[1]) erhielten bei der Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Cuminol in geringer Menge einen festen Körper, den sie für die dem Hydrobenzamid analoge Verbindung des Cuminaldehyds hielten, aber nicht weiter untersuchten.

Sieveking[2]) bekam sowohl mit wässerigem als alkoholischen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nur ölige Producte, über deren Zusammensetzung er nichts angibt.

Borodine[3]) beschreibt das mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur wie bei 100° erhaltene Hydrocuminamid als zähe, dicke Flüssigkeit.

Raab[4]) endlich erwähnt, dass man bei Einwirkung von Ammoniak auf Cuminol einen nur schwer zu reinigenden Körper erhält.

Nachdem es mir in verschiedenen Versuchen nicht gelungen war, das Hydrocuminamid bei gewöhnlicher Temperatur darzustellen, wurde Cuminol mit conc. wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr während 24 Stunden auf 100° erhitzt. Es entstand ein zähes, dickflüssiges Oel, das selbst durch längeres Abkühlen mit Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Liess man es jedoch in einem Schälchen über Schwefelsäure einige Wochen stehen, so setzten sich kleine Warzen ab, die allmählich zunahmen, bis nach einiger Zeit die ganze Masse erstarrt war. Befreit man diese Krystallmasse durch Waschen mit kaltem Alkohol von noch anhaftenden Verunreinigungen, so erhält man ganz reines Hydrocuminamid wie folgende Analyse zeigt:

I. 0,2386 gr Subst. gab 0,7421 gr CO_2 u. 0,1849 gr H_2O

II. 0,2989 gr „ „ 19 CC. N bei 20° C. u. 709^{mm} b.

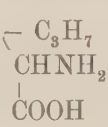
1) Ann. Ch. Ph. 38. 67.
2) Ann. Ch. Ph. 106. 257.
3) B. B. 6. 1253.
4) ibid. 8. 1148.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{30}H_{36}N_2$		
C	84,90	84,80
H	8,49	8,61
N	6,60	6,77

Das Hydrocuminamid ist ein schön krystallisirter, farbloser Körper, der sich leicht in Aether, schwieriger in Alkohol löst und schwach nach Wanzen riecht. Er schmilzt bei 78° C. ohne Zersetzung und wird beim Erkalten nach einiger Zeit wieder fest. Mit wässrigen Säuren erwärmt, zerfällt er leicht in Cuminol und Ammoniaksalz.

Die dem Amarin entsprechende Basis aus Hydrocuminamid hat Borodine (l. c.) dargestellt und beschrieben. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 205°.

Cuminamidoessigsäure.



Absolute wie wässrige Blausäure wirken auf das Hydrocuminamid mit der grössten Leichtigkeit ein. Es entsteht ein dünnflüssiges Oel, welches selbst durch starkes Abkühlen nicht fest wird und sich beim Stehen anfangs gelb, dann immer dunkler färbt. Trägt man es in rauchende Salzsäure ein, so findet sofort Einwirkung unter Erwärmung statt, und in Kurzem wird die ganze Masse fest und krystallinisch. Durch Verdünnen mit Wasser und Kochen der Lösung wird das gebildete Amid in die Cuminamidoessigsäure übergeführt.

Destillirt man das bei dieser Zersetzung regenerirte Cuminol aus der wässrigen Lösung ab, so bleibt im Rückstand neben etwas Harz die gebildete salzsaure Cuminamido-

essigsäure, welche durch Filtration vom Harz getrennt, eingedampft und mit Ammoniak abgeschieden wird. Die durch Waschen mit Alkohol vollständig rein erhaltene Cuminamidoessigsäure gab nach dem Trocknen bei 100° die folgenden analytischen Resultate:

I. 0,2628 gr Subst. gab 0,6573 gr CO_2 u. 0,1895 gr H_2O

II. 0,1744 gr „ „ 11 CC. N bei 13° C u. 720^{mm} b.

Berechnet für: $C_{11}H_{15}NO_2$		Gefunden:
C	68,39	68,21
H	7,77	8,01
N	7,25	7,05
O	16,58	—

Die Cuminamidoessigsäure ist im trocknen Zustand ein äusserst leichtes und lockeres Krystallmehl, das sich fettig anfühlt. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 225° C., zeigt ungefähr dieselbe Wasserlöslichkeit wie die Phenylamidoessigsäure und ist wie diese unlöslich in Alkohol und Aether. Löst man die Säure unter Zusatz von etwas Ammoniak in Wasser und setzt Kuptervitriol zu, so erhält man einen kryptokrystallinischen Niederschlag von cuminamidoessigsaurem Kupfer. Die Cuminamidoessigsäure verbindet sich auch mit einem Molekül Chlorwasserstoff zu einem in Wasser und Alkohol löslichen Salz, das in glänzenden Nadeln krystallisirt.

Bei 100° verliert die Verbindung fast den ganzen Chlorwasserstoffgehalt.

0,3757 gr Substanz verlor nach dreitägigem Trocknen bei 100° 0,0566 gr entsprechend 15,06 Proc. während der Verlust von sämmtlicher HCl 15,9 verlangt.

Eine Chlorbestimmung von der lufttrocknen salzsauren Verbindung der Amidosäure ergab folgendes Resultat:

0,5925 gr Subst. gab 0,3521 gr Cl Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{15}O_2N.HCl$	
Cl 15,03	14,70

Salicylamidoessigsäure.

$$C_6H_4\begin{array}{l}-OH\\-CH\,NH_2\\ \quad\;\;|\\ \quad\;\;COOH\end{array}$$

Da es mir unter verschiedenen Versuchsbedingungen nicht gelungen ist, die Salicylamidoessigsäure aus dem Hydrosalicylamid in der Weise zu gewinnen, wie ich die Phenylamidoessigsäure oder die Cuminamidoessigsäure dargestellt habe, so versuchte ich noch, ob sich nach dem Verfahren von Tiemann das Amidonitril erzeugen, und daraus die Amidosäure erhalten lasse.

Während Tiemann das Cyanhydrin des Benzaldehyds durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Ammidonitril überführt, suchte ich durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des betreffenden Cyanhydrins das entsprechende Amidonitril zu erhalten.

Dieses Verfahren halte ich für vortheilhafter, da die Anwendung einer höheren Temperatur, die den freien Amidonitrilen schädlich ist, vermieden wird, und die Umwandlung ebenso vollständig erfolgt wie nach Tiemann.

Von der ätherischen Lösung des Salicylcyanhydrins, dessen Darstellung weiter unten beschrieben ist, wird das Ammoniakgas begierig aufgenommen. Die Lösung wird von sich ausscheidendem Wasser trüb und erwärmt sich. Die Reaction muss sogar durch kaltes Wasser gemässigt werden. Wenn die eintretenden Ammoniakblasen nicht mehr absorbirt werden, ist das weitere Einleiten zu unterbrechen, da sich

das gebildete Amidonitril zersetzt, indem die Lösung sich immer dunkler färbt.

Aus der vom abgeschiedenen Wasser getrennten ätherischen Lösung wird das Salicylamidoessigsäurenitril beim Verdunsten in gelb gefärbten Krystallnadeln erhalten. Es scheint noch viel unbeständiger zu sein als das Phenylamidoacetonitril, denn es verharzt sehr bald unter Abgabe von Blausäure und Ammoniak. Es ist deshalb nothwendig, sogleich nach dem Verdunsten des Aethers und Ammoniaks, das rückständige Amidonitril an Salzsäure zu binden. Durch Digestion mit rauchender Salzsäure und Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung erhält man die salzsaure Salicylamidoessigsäure neben Salmiak. Die eingedampfte Salzmasse wird mit absolutem Alkohol behandelt. Die in Lösung gegangene salzsaure Amidosäure wird mit Ammoniak zersetzt und die abgeschiedene Säure durch wiederholtes Lösen in möglichst wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol unter Zusatz von etwas Aether rein erhalten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab, dass die gesuchte Salicylamidoessigsäure vorlag.

I. 0,298 gr Subst. gab 0,6243 gr CO_2 u. 0,1475 gr H_2O

II. 0,1691 gr „ „ 13,6 CC. N bei 19° C. u. 717^{mm} b.

Berechnet für: $C_8H_9NO_3$		Gefunden:
C	57,48	57,13
H	5,39	5,50
N	8,38	8,71
O	28,74	—

Die Salicylamidoessigsäure schmilzt unter Zersetzung bei 192—193° C. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether. Aus Wasser erhält man sie in krümligen Krystallen; durch Fällen der wässrigen

Lösung mit Alkohol und Aether scheidet sie sich in feinen, mit blossem Auge leicht wahrnehmbaren, farblosen Nädelchen aus, die nach beiden Enden zugespitzt erscheinen. Mit Salzsäure bildet sie eine in grossen wasserhellen Tafeln krystallisirende Verbindung, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich ist und sich bei 100° C. ohne Verlust von HCl trocknen lässt.

Einwirkung von Blausäure auf Furfuramid.

Das Furfurol zeigt bekanntlich gegen verschiedene chemische Agentien das gleiche Verhalten wie der Salicylaldehyd. Es bildet z. B. mit Ammoniak das Furfuramid, welches ganz analog dem Hydrosalicylamid ist. Es lag nun sehr nahe, auch das Verhalten des Furfuramids gegen Blausäure kennen zu lernen, wiewohl es nicht zur aromatischen Gruppe gezählt wird. Reinecke und Beilstein (loc. cit.) erhielten aus Furfuramid mit alkoholischer Blausäure einige schillernde Kryställchen, deren Menge zu einer Analyse nicht hinreichte.

Das zu den Versuchen dienende Furfuramid war aus reinem Furfurol mit wässrigem Ammoniak dargestellt. Es zeigte den angegebenen Schmelzpunkt 117° C.

Trägt man dieses Furfuramid in trocknem Zustande in mit Eiswasser gekühlte absolute Blausäure allmählich ein, so löst es sich wie das Hydrobenzamid auf und man erhält schliesslich ein gelb gefärbtes Oel, das durch starkes Abkühlen wohl sehr dickflüssig und zäh, aber nicht fest und krystallinisch wird. Durch Lösen dieses Productes in Aether und Einleiten von trocknem Salzsäuregas, erhält man ein ganz schwarzes Praecipitat, das beim Zusammenbringen mit Wasser poröse Kohle und Schmieren gibt. Schüttelt man aber die ätherische Lösung des Oels mit sehr verdünnter Salzsäure, so erhält man durch Verdunsten der wässerigen

Lösung in der Kälte über Schwefelsäure dicke, keilförmige Krystalle von brauner Farbe, deren Analyse genügend auf das salzsaure Salz des Furfuramidoacetonitrils stimmte.

I. 0,3494 gr Subst. gab 0,5842 gr CO_2 u. 0,1478 gr H_2O

II. 0,1277 gr „ „ 19,5 CC. N bei 13° C. u. 725 mm b.

Berechnet für: $C_6H_6ON_2HCl$		Gefunden:
C	45,42	45,60
H	4,42	4,70
N	17,66	17,21
Cl	22,39	—

Daraus geht hervor, dass die Blausäure auf Furfuramid in ganz analoger Weise einwirkt wie auf das Hydrobenzamid, und dass das entstandene Diimidodinitril durch verdünnte Säuren sehr leicht unter Aufnahme von Wasserbestandtheilen in Amidonitril und Aldehyd zerfällt.

Durch Kochen des salzsauren Furfuramidoessigsäurenitrils mit wässriger wie alkoholischer Salzsäure, sowie beim Kochen des Nitrils mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge wurden nur kohlige oder schmierige Substanzen erzielt, aus denen bis jetzt keine Furfuramidoessigsäure isolirt werden konnte.

Da die Cyanhydrine der aromatischen Aldehyde durch Ammoniak, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, leicht in die entsprechenden Amidonitrile übergeführt werden können, so schien auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die den Cyanhydrinen entsprechenden Hydroxysäuren direct durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak in Amidosäuren verwandelt werden könnten.

Diessbezügliche mit der Cuminglycolsäure angestellte Versuche ergaben indess ein negatives Resultat. Es konnte selbst nach zweitägigem Erhitzen der Cuminglycolsäure mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr unter

allmähliger Steigerung der Temperatur von 100 bis 150° keine Cuminamidoessigsäure erhalten werden, sondern die angewandte Hydroxysäure wurde wieder unverändert zurückgewonnen.

Wenn sich nun auch die direkte Ueberführung einer Hydroxysäure in Amidosäure durch alkoholisches Ammoniak nicht bewerkstelligen lässt, so kann man doch auf einem kleinen Umweg dasselbe Ziel erreichen. Die aromatischen Glycolsäuren scheinen nemlich durch Erhitzen mit conc. Halogenwasserstoffsäuren ungleich leichter in die entsprechenden Halogenessigsäuren übergeführt zu werden als die Analoga in der Fettreihe.

Erhitzt man z. B. Cuminglycolsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 100—110°, so erhält man fast quantitativ die Cuminbromessigsäure. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol kann sie von geringen harzigen Verunreinigungen befreit werden. Sie schmilzt bei 93° ohne Zersetzung, ist leicht löslich in Aether und Alkohol und wird daraus in derben Krystallwarzen erhalten. Durch Kochen mit alkalihaltigem Wasser wird sie wieder leicht in Cuminglycolsäure verwandelt. Durch reducirende Mittel geht sie in Cuminessigsäure über.

Behandelt man diese Cuminbromessigsäure nach dem Vorgange von Stöckenius, welcher die Phenylamidoessigsäure aus der Phenylbromessigsäure mit wässrigem Ammoniak dargestellt hat, mit alkoholischem Ammoniak in einem verschlossenen Gefäss, so scheidet sich schon bei Wasserbadtemperatur die Amidosäure in glänzenden prismatischen Krystallen ab, die sich rasch vermehren, bis nach zweistündigem Erhitzen sämmtliche gebromte Säure zersetzt ist. Durch Abgiessen des Alkohols, Waschen des erhaltenen Productes mit Alkohol und Wasser, (um anhängendes Br NH_4 zu entfernen) und nachheriges Lösen in verdünnter Salzsäure, wieder Abscheiden mit Ammoniak kann die Säure vollständig

rein erhalten werden. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz, sowie die Eigenschaften (Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse) beweisen, dass die auf diese Weise dargestellte Cuminamidoessigsäure mit der aus dem Hydramid gewonnenen identisch ist.

0,2034 gr Subst. gab 13,5 CC. N bei 16°C. u. 720^{mm} b.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{11}H_{15}O_2N$		
N	7,25	7,32

Was aber die Ausbeute an reiner Amidosäure auf diesem Wege anlangt, so entsprach sie niemals der angewandten Cuminbromessigsäure, und bei einer genaueren Untersuchung ergab sich, dass ausser der gebildeten Amidosäure noch eine andere stickstoffhaltigen Säure entstanden war, die im Alkohol gelöst blieb. Durch Verdampfen desselben resultirte ein gelbliches Oel, das deutlich saure Reaction zeigte, sich in kaustischen und kohlensauren Alkalien löste und durch Säuren wieder abgeschieden wurde. Diese Säure ist höchst wahrscheinlich eine Imidosäure, welche durch Einwirkung von drei Molekülen NH_3 auf zwei Moleküle der gebromten Säure etwa nach der folgenden Gleichung entstanden sein konnte:

$$2\left(C_6H_4\begin{matrix}-C_3H_7\\-CHBr\\|\\COOH\end{matrix}\right)+3NH_3=\left(C_6H_4\begin{matrix}-C_3H_7\\-CH\\|\\COOH\end{matrix}\right)_2NH+2BrNH_4$$

Ueber die den eben beschriebenen Glycinen entsprechenden aromatischen Glycolsäuren.

Der Bildung der aromatischen Glycine aus Amidonitrilen analog ist jene von Glycolsäuren aus Hydroxynitrilen oder Cyanhydrinen. Die Darstellung dieser Cyanhydrine lässt sich leicht bewerkstelligen, indem man die entsprechenden Aldehyde entweder mit absoluter Blausäure in einem verschlossenen Gefäss längere Zeit bei gelinder Temperatur, etwa 50° digerirt, oder nach dem in jüngster Zeit mit bestem Erfolge angewendeten Verfahren von Wislicenius und Urech[1]) mit nascenter Blausäure behandelt.

Das erste Glied dieser aromatischen Glycolsäuren, die Mandelsäure, ist schon seit langem bekannt und zuerst von Winkler[2]) aus Bittermandelöl Blausäure und Salzsäure synthetisch erhalten worden.

Der Process, nach welchem die Bildung dieser Glycolsäuren erfolgt, wurde zuerst von Simpson und Gautier[3]) in den einzelnen Phasen verfolgt, und wird seither allgemein wie folgt angenommen:

$$\text{I.}\quad R - CHO + CNH = R - \underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle |}{CHOH}}$$

$$\text{II.}\quad R - \underset{\displaystyle CN + 2\,H_2O}{\overset{\displaystyle |}{CHOH}} + HCl = R - \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{CHOH}} + NH_4Cl$$

1) Ann. Ch. Ph. 18. 319.
2) Ann. Ch. Ph. 164. 255.
3) Boull. soc. chim. VIII 1867 u. 279.

Cuminglycolsäure.

$$C_6H_4 \begin{cases} -C_3H_7 \\ -CHOH \\ \quad | \\ \quad COOH \end{cases}$$

Zunächst wiederholte ich allerdings unter veränderten Bedingungen die Darstellung der Propylphenylglycolsäure, welche bereits von Raab[1]) unter Aufwand von viel Zeit und Material durch Erhitzen von Cuminol mit Blausäure und Salzsäure erhalten worden war.

Das Cyanhydrin des Cuminols wurde nach der bereits erwähnten Urech'schen Methode mit bestem Erfolge dargestellt.

In mit Aether verdünntes Cuminol wurde etwas mehr als die berechnete Menge Cyankalium in gepulvertem Zustande eingetragen und zu dieser mit Eis gekühlten Mischung rauchende Salzsäure in der erforderlichen Menge allmählig und unter beständigem Umrühren zutropfen gelassen. Nach Beendigung dieser Operation wurde die ätherische Lösung des gebildeten Cyanhydrins in eine Schale abgegossen und nach dem Verdunsten des Aethers das restirende Oel in rauchende Salzsäure eingetragen, worin es sich unter Erwärmung löste.

Nach ein- bis zweitägigem Stehen in gelinder Wärme ist der Flascheninhalt von ausgeschiedenem Salmiak und gebildeter Säure ganz fest; verdünnt man jetzt mit Wasser und destillirt mit Wasserdämpfen, so gehen die allenfallsigen Verunreinigungen des angewandten Cuminols (Cuminsäure und Cymol) über, während die Propylphenylglycolsäure neben etwas Harz in der Retorte zurückbleibt und beim Erkalten die unter Wasser

1) B. B. VIII. 1148.

geschmolzene Säure zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Dieser wurde in kohlensaurem Natron gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Durch Ausziehen mit kaltem Wasser blieb das Harz zurück und konnte die Cuminglycolsäure durch Uebersättigen mit Salzsäure rein abgeschieden werden. Aus der wässrigen Lösung wurden durch Ausschütteln mit Aether noch geringe Mengen gewonnen.

Die Ausbeute an Cuminglycolsäure lässt nichts zu wünschen übrig. Aus 10 gr Cuminol wurden auf diese Weise etwas über 10 gr Säure in ganz reinem Zustande erhalten, was nahezu 90 Proc. der theoretischen Menge entspricht. Die Eigenschaften der Propylphenylglycolsäure sind bereits von Raab angegeben und ist im Allgemeinen wenig Neues hinzuzufügen. Nur ist zu bemerken, dass die Säure in Wasser nicht leicht löslich ist, wie Raab angibt, sondern ziemlich schwer löslich, wie die folgende Löslichkeitsbestimmung zeigt. 50 gr einer bei 21° C. gesättigten wässrigen Lösung hinterliessen 0,0943 gr Säure; demnach löst sich 1 Theil Säure in ungefähr 530 Theilen Wasser von 21° C.

Kochendes Wasser, unter welchem die Säure schmilzt, löst etwas mehr davon auf, lässt aber beim Erkalten fast allen Säuregehalt in feinen Krystallnadeln wieder fallen. Aether und Alkohol lösen sie leicht. Der Schmelzpunkt liegt bei 158°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,2160 gr Subst. gab 0,5389 gr CO_2 u. 0,1465 gr H_2O

	Berechnet für: $C_{11}H_{14}O_3$	Gefunden:
C	68,04	68,04
H	7,21	7,53
O	24,75	—

Von den Salzen der Cuminglycolsäure sind ausser denen der Alkalimetalle das Baryt- und Kalksalz in Wasser ziemlich löslich, und krystallisiren daraus in schönen wasserhellen sechsseitigen Täfelchen, die sich zu grösseren Gruppen vereinigen.

Beide Salze enthalten vier Moleküle Krystallwasser, das sie erst über 100° vollständig abgeben.

a) Analyse des Barytsalzes im lufttrocknen Zustande:

0,1850 gr Subst. gab 0,0726 gr SO_4 Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{11}H_{13}O_3)_2$ Ba + 4 H_2O	
Ba 23,02	23,06

b) Analyse des Kalksalzes im lufttrocknen Zustande:

0,3876 gr Subst. beim Glühen 0,0435 gr Ca O.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{11}H_{13}O_3)_2$ Ca + 4 H_2O	
Ca 8,03	8,01

Die Zink-, Blei- und Silbersalze sind in Wasser unlösliche krystallinische Niederschläge.

Salicylglycolsäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}—OH\\—CHOH\\|\\COOH\end{matrix}$$

Das Cyanhydrin des Salicylaldehyds wurde im allgemeinen ebenso bereitet, wie jenes des Cuminols. Nur ist es zweckmässig, um die Bildung brauner Schmieren zu vermeiden, die abgewogene Menge Cyankalium zuerst mit Aether zu

übergiessen und dann den Salicylaldehyd zuzusetzen.[1]) Zu dieser gut gekühlten Mischung wurde nun die entsprechende Menge rauchender Salzsäure allmählig zufliessen gelassen. Giesst man nach Beendigung dieser Operation die ätherische Lösung vom gebildeten Cl K ab, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein etwas gelb gefärbtes Oel zurück, welches nur schwach nach Salicylaldehyd riecht, sich leicht in Aether und Alkohol, schwieriger, aber immerhin noch erheblich in Wasser löst. In rauchender Salzsäure löst es sich unter Erwärmung mit dunkelrother Farbe. Nach 48stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hatte sich aus dieser Lösung neben braunem Harz auch viel Salmiak in der charakteristischen Farrenkrautform abgeschieden.

Die mit Wasser verdünnte vom Harz filtrirte hellrothe Lösung wurde ohne vorhergegangenes Kochen mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten eine stark sauer reagirende braun gefärbte Flüssigkeit, die selbst nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure ein Syrup blieb. Neuerdings mit Wasser, womit sich dieser Syrup in allen Verhältnissen mischte, aufgenommen und mit Thierkohle geschüttelt, wurde eine stark saure nur schwach gelb gefärbte Lösung erhalten, die mit Calcium- und Zinkcarbonat gesättigt, leicht lösliche krystallisirte Salze der Salicylglycolsäure lieferte.

a) Salicylglycolsaurer Kalk:

$$\left(\begin{matrix} C_6H_4 \begin{matrix} -OH \\ -CHOH \end{matrix} \\ | \\ COO \end{matrix} \right)_2 Ca + 4\,H_2O.$$

1) Bringt man den Salicylaldehyd direct mit gepulvertem Cy K zusammen, so erwärmt sich das Gemenge, entwickelt Blausäuregeruch und der Aldehyd hat sich in kurzem völlig verschmiert.

Dieses Salz scheidet sich aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung beim Erkalten in sechsseitigen Täfelchen aus. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab obiger Zusammensetzung entsprechende Zahlen:

0,3876 gr Subst. gab 0,6148 gr CO_2 u. 0,1814 gr H_2O und 0,0480 gr Ca O.

Berechnet für: $(C_8H_7O_4)_2Ca + 4H_2O$		Gefunden:
C	43,05	43,25
H	4,93	5,20
Ca	8,96	8,85
O	43,05	—

b) Salicylglycolsaures Zink.

$$\left(C_6H_4 \begin{matrix} -OH \\ CHOH \\ | \\ COO \end{matrix} \right)_2 Zn + 2\,H_2O$$

Das Zinksalz wurde durch rasches Eindampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade in spiessigen Krystallnadeln erhalten.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgenden Zinkgehalt:

0,1252 gr Subst. gab beim Glühen 0,0228 gr Zn O.

Berechnet für: $(C_8H_7O_4)_2Zn + 2H_2O$		Gefunden:
Zn	14,94	14,61

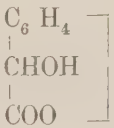
Hat man die ursprüngliche wässerige Lösung der Säure nicht vollständig mit Aether erschöpft, was bei der überaus grossen Löslichkeit der Salicylglycolsäure in Wasser öfters

wiederholtes Ausschütteln erfordert, so scheidet sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade bei einer gewissen Concentration neben Salmiak ein braunes Oel ab, das bei weiterem Eintrocknen zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt, der sich mit dem Glasstab leicht zerreiben lässt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol gab das bei 100° getrocknete rosafarbene Pulver folgende Zahlen:

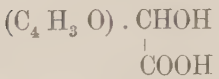
0.2575 gr Subst. gab 0,6103 gr CO_2 u. 0,1003 gr H_2O

Berechnet für: $C_6H_6O_3$		Gefunden:
C	64,0	64,63
H	4,0	4,33
O	32,0	—

Dieser Körper ist unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser. Fixe Alkalien lösen ihn leicht. Beim Ansäuern fällt er nicht wieder aus. Die Analyse, sowie sein Verhalten berechtigen somit zu der Ansicht, dass diese Substanz nichts anderes ist, als das innere Anhydrid der Salicylglycolsäure von der Zusammensetzung:



Furfurglycolsäure.



Das Furfurol lässt sich wie die aromatischen Aldehyde leicht mit Blausäure verbinden. Zur Darstellung des Furfurcyanhydrins wurde, wie beim Salicylaldehyd angegeben, ver-

fahren. Die erforderliche Menge Cyankalium wurde mit Aether übergossen und dazu das Furfurol gegeben.[1])

Zu der gut gekühlten Mischung wurde nun die berechnete Quantität rauchender Salzsäure allmählig unter Umschütteln zutropfen gelassen. Wie gewöhnlich trat auch hiebei bis gegen Schluss der Operation kaum merklicher Blausäuregeruch auf. Die gelb gefärbte ätherische Lösung wurde abgegossen und das nach dem Verdunsten des Aethers gebliebene ölige braun gefärbte Cyanhydrin des Furfurols auf verschiedene Weise zu zersetzen gesucht.

In rauchende Salzsäure eingetragen, löst es sich unter starkem Erwärmen auf. Aus der zugleich braun, dann schwarz gefärbten Flüssigkeit wurde beim Verdünnen mit Wasser und Kochen nur poröse Kohle und keine Furfurglycolsäure erhalten. Auch beim Behandeln des Cyanhydrins mit verdünnter Salzsäure konnten keine besseren Resultate erzielt werden. Schliesslich wurde die Zersetzung des Nitrils mit alkoholischem Kali versucht. Nach sechsstündigem Kochen mit diesem Verseifungsmittel, wobei beständig Ammoniakentwicklung bemerkbar war, wurde die tiefbraune nach Blausäure riechende Lösung mit Kohlensäure gesättigt auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure übersättigt. Die vom abgeschiedenen Harz filtrirte gelb gefärbte wässerige Lösung wurde mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess eine sauer reagirende Flüssigkeit, die alsbald zu strahligen Krystallen erstarrte. Durch wiederholtes Ausschütteln der wässrigen Lösung konnte aus 5 gr Cyanhydrin etwa 1 gr der noch unreinen Säure gewonnen werden.

Zur Reinigung wurde die Säure mit trocknem Aether aufgenommen und mit Petroleumäther versetzt. Beim Ver-

1) Furfurol direct mit Cy K zusammengebracht, gibt wie Salicylaldehyd leicht braune Schmieren.

dunsten schied sich die Säure in schwach gelb gefärbten prismatischen Krystallen aus. Aus Alkohol wurde sie in langgestreckten sechsseitigen Täfelchen erhalten. In wässriger Lösung ist die Furfurglycolsäure wenig beständig.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure gab allerdings ein wenig befriedigendes Resultat, was wohl der leichten Zersetzbarkeit zuzuschreiben ist.

0,1245 gr Subst. gab 0,2357 gr CO_2 u. 0,0468 gr H_2O

Berechnet für: $C_6H_6O_4$		Gefunden:
C	50,70	51,63
H	4,22	4,17
O	45,07	—

Die Furfurglycolsäure schmilzt bei 125° C. unter Zersetzung, ist leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, schwer löslich in Petroleumäther.